

①

CEMENT DISPERSANT

Patent Number: JP57118058
Publication date: 1982-07-22
Inventor(s): TSUBAKIMOTO TSUNEO; HOSOIDO MASAHIRO; TAWARA HIDEYUKI
Applicant(s): NIPPON CATALYTIC CHEM IND
Requested Patent: ☐ JP57118058
Application Number: JP19810003776 19810116
Priority Number(s): JP19810003776 19810116
IPC Classification: C04B13/24
EC Classification:
Equivalents: JP1204259C, JP58038380B

Abstract

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—118058

⑤ Int. Cl.³
C 04 B 13/24

識別記号

庁内整理番号
6542—4G

⑬ 公開 昭和57年(1982)7月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ セメント分散剤

豊中市新千里東町2丁目7番C
・4—109

① 特 願 昭56—3776

② 発 明 者 田原秀行

② 出 願 昭56(1981)1月16日

大阪市東淀川区瑞光5丁目6番
12号

⑦ 発 明 者 椿本恒雄

豊中市新千里北町2丁目10番4
号

⑧ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社

大阪市東区高麗橋5丁目1番地

⑦ 発 明 者 細井戸正博

⑨ 代 理 人 山口剛男

明 細 書

1. 発明の名称

セメント分散剤

2. 特許請求の範囲

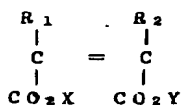
1. 一般式



(但し、式中 n は 1 ～ 100 の整数である。)

で示されるポリエチレングリコールモノアリ
ルエーテル(Ⅰ)、

一般式



但し、式中 R_1 及び R_2 はそれぞれ水素又は
メチル基を表わし、

X は $\left\langle \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \right\rangle$ 、 $\left\langle \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \right\rangle$ 、 R_3 は水
素又は炭素数 1 ～ 20 個のアルキル基
を表わし、 $1+m=0 \sim 100$ であり、
 $\left\langle \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \right\rangle$ 単位と $\left\langle \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \right\rangle$ 単位

とはランダムに結合してよい。)、
一価金属、二価金属、アンモニウム基
又は有機アミン基を表わし、

Y は水素、一価金属、二価金属、アンモニ
ウム基又は有機アミン基を表わす。

で示されるマレイン酸系単量体(Ⅱ)

及びこれらの単量体と共重合可能な単量体(Ⅲ)
をポリエチレングリコールモノアリルエー
テル(Ⅰ) 35 ～ 60 モル%、マレイン酸系単量体
(Ⅱ) 35 ～ 60 モル%及び単量体(Ⅲ) 0 ～ 20 モ
ル% (但し、(Ⅰ)、(Ⅱ) 及び (Ⅲ) の合計は 100 モ
ル%である。) の比率で用いて導かれた共重
合体(Ⅳ) を主成分とするセメント分散剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明はセメント分散剤に関するものであ
る。

近年、モルタル工事やコンクリート工事に
おいてその作業性の改善、強度や耐久性の向
上、ひびわれ性の減少あるいはその他の物性
の向上を目的としてセメント分散剤を使用す

ることが一般化している。

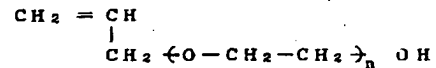
従来、セメント分散剤としてリグニンスルホン塩、グルコン酸やグルコヘプトン酸等の塩、ナフタレンスルホン酸・ホルマリン縮合物塩、ポリサツカライド／塩化カルシウム／トリエタノールアミン配合組成物などが利用されている。リグニンスルホン塩は亜硫酸パルプ製造工程より得られるものであるが、その減水効果にバラツキがあり、また空気混入量の増大によりモルタルやコンクリートなどの物性に悪影響を与えることがある等の欠点がある。グルコン酸やグルコヘプトン酸等の塩は、高い流動性を確保するために添加量を多くすると著しい硬化遅延性及び硬化不良を示し、利用上の大きな障害となつている。又ナフタレンスルホン酸・ホルマリン縮合物塩は、グルコン酸やグルコヘプトン酸等の塩などにくらべ、添加量の少ない範囲では減水効果が小さいのが一般的で、高い流動性を確保する為には多量に添加する必要がある。ポリサツカライド系のセメント分散剤としてはデンプン加水分解物があるが、これ単独使

用では硬化遅延性が大きいため、通常塩化カルシウムや水溶性アミンと併用されている。しかし塩化カルシウムは鉄筋の防錆上有害である。

本発明はこのような現状に鑑み、従来のセメント分散剤にくらべて極めて少ない添加量で大きな分散効果を示し他の物性に悪影響を与えないセメント分散剤を提供するものである。

即ち本発明は、

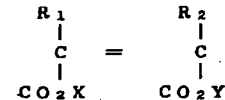
一般式



(但し、式中 n は 1 ~ 100 の整数である。)

で示されるポリエチレングリコールモノアリルエーテル(II)、

一般式



(但し、式中 R_1 及び R_2 はそれぞれ水素又はメチル)

ル基を表わし、

X は $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ の 1 個のアルキル基を表わし、 $1+m=0 \sim 100$ であり、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 単位と $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ 単位とはランダムに結合してよい。)、一価金属、二価金属、アンモニウム基又は有機アミン基を表わし、 Y は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基又は有機アミン基を表わす。

で示されるマレイン酸系単量体(III)

及びこれらの単量体と共重合可能な単量体(IV)をポリエチレングリコールモノアリルエーテル(II) 35 ~ 65 モル%、マレイン酸系単量体(III) 35 ~ 60 モル%及び単量体(IV) 0 ~ 20 モル% (但し、(II)、(III)及び(IV)の合計は 100 モル%である。)の比率で用いて導かれた共重合体(A)を主成分とするセメント分散剤に関するものである。

本発明で用いられるポリエチレングリコールモノアリルエーテル(II)は、 KOH や NaOH 等のアルカリを触媒としてアリルアルコールにエチレンオキシドを直接付加する公知の方法で合成することが

できる。

マレイン酸系単量体(III)は前記の一般式で示されるものであるが、具体的にはマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸並びにこれらの酸の一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩及びこれらの酸と $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_1$

$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ の m 個のアルキル基を表わし、 $1+m=0 \sim 100$ であり、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 単位と $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ 単位とはランダムに結合してよい。)で表わされるアルコール(以下、アルコール(a)という。)とのモノエステルを挙げることができ、これらの 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

また、単量体(IV)としては具体的には、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸又はメサコン酸とアルコール(a)とから得られるジエステル、炭素数 1 ~ 20 個の 1 級又は 2 級アルコールと(メタ)アクリル酸とから得られる(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニル、酢酸プロベニル、スチレンや p -メチルスチレン等

の芳香族ビニル化合物、塩化ビニル等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

共重合体(A)は、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル(I)、マレイン酸系単量体(II)及び単量体(III)をそれぞれ35～60モル%、35～60モル%及び0～20モル%（但し、(I)、(II)及び(III)の合計は100モル%である。）の比率で用いて導かれたものである。この比率の範囲をはずれると優れた性能のセメント分散剤が得られない。

共重合体(A)を製造するには、重合開始剤を用いて前記単量体成分を共重合させればよい。共重合は溶液中での重合や塊状重合等の方法により行うことができる。

溶液中での重合は同分式でも連続式でも行うことができ、その際使用される溶液としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ローヘキサン等の芳香族あるいは脂肪族炭化水素；酢酸エ

テル；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物等が挙げられる。原料単量体及び得られる共重合体(A)の溶解性並びに該共重合体(A)の使用時の便からは、水及び炭素数1～4の低級アルコールよりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが好ましい。炭素数1～4の低級アルコールの中でもメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールが特に有効である。

水媒体中で重合を行なう時は、重合開始剤としてアンモニウム又はアルカリ金属の過硫酸塩あるいは過酸化水素等の水溶性の重合開始剤が使用される。この際亜硫酸水素ナトリウム等の促進剤を併用することもできる。又、低級アルコール、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、酢酸エチルあるいはケトン化合物を溶液とする重合には、ベンゾイルパーオキシドやラウロイルパーオキシド等のパーオキシド；クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等の脂肪族アゾ化合物等が重合開始剤として用いられる。この際アミン化合物等の促進剤を併

用することもできる。更に、水—低級アルコール混合溶液を用いる場合には、上記の種々の重合開始剤あるいは重合開始剤と促進剤の組合せの中から適宜選択して用いることができる。重合温度は、用いられる溶液や重合開始剤により適宜定められるが、通常0～120℃の範囲内で行われる。

塊状重合は、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシドやラウロイルパーオキシド等のパーオキシド；クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等の脂肪族アゾ化合物等を用い、50～150℃の温度範囲内で行われる。

このようにして得られた共重合体(A)は、そのままでもセメント分散剤として用いられるが、必要に応じて更にアルカリ性物質で中和してもよい。このようなアルカリ性物質としては、一価金属及び二価金属の水酸化物、塩化物及び炭酸塩；アンモニア；有機アミン等が好ましいものとして挙げられる。

また共重合体(A)の分子量は広い範囲のものが使

用できるが、500～50,000の範囲内のものが好ましい。

共重合体(A)は、これ単独でもセメント分散剤として使用されるが、共重合体(A)を主成分とし他の公知のセメント混和剤と組合わせて使用してもよい。このような公知のセメント混和剤としては、例えば従来のセメント分散剤、空気連行剤、セメント湿潤分散剤、防水剤、強度増進剤、硬化促進剤等を挙げることができる。

本発明のセメント分散剤は、ポルトランドセメント、アルミナセメント、各種混合セメント等の水硬セメント、あるいは石膏等のセメント以外の水硬材料に用いることができる。

本発明のセメント分散剤は、従来のセメント分散剤に比較して少量の添加でも優れた効果を發揮する。例えば水硬セメントを用いるモルタルやコンクリート等に使用する場合には、セメント重量の0.01～1.0%、好ましくは0.02～0.7%となる比率の量を練り混ぜの際に添加すればよい。この添加によりスランプの増大、水量の低減等の

各種の好ましい諸効果がもたらされる。添加量が0.01%未満では性能的に不十分であり、逆に1.0%を超える多量を使用してもその効果は実質上頭打ちとなり、経済性の面からも不利となる。また本発明のセメント分散剤をポルトランドセメント、アルミナセメント、石膏、石灰等の複合組成からなる硬化速度の著しく速い急硬性セメントに添加する際には、共重合体(A)を導く単量体の組成及びセメントに対する添加量を調節することにより、所望の流動性と凝結遅延性とを得ることができる。

一般に、カルボキシル基を有する分散剤はセメント粒子上に強く吸着することによりこれらの粒子を水中に有効に分散させる。しかしその強い吸着性のために水和反応を防ぎ、その結果、硬化を大きく遅延させる傾向がある。

一方、本発明のセメント分散剤では、主成分である共重合体(A)が1分子中にエチレンオキシド付加物という非イオン性の親水基とアニオン性のカルボキシル基とを有しており、前者の親水性及び

立体障害によつて後者のセメント粒子への吸着を抑制し、その結果、従来のカルボキシル基を有する分散剤にくらべて凝結遅延効果が少なく、かつ優れた分散性能を発揮するものと考えられる。しかし、このような理由により本発明のセメント分散剤が何ら制限を受けるものではない。

次に本発明のセメント分散剤について参考例及び実施例を挙げて更に詳細に説明するが、もちろん本発明はこれだけに限定されるものではない。尚、例中特にことわりのない限り%は重量%を、また部は重量部を表わすものとする。

参考例 1

温度計、攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び遠流冷却器を備えたガラス製反応容器にポリエチレングリコールモノアリルエーテル(平均1分子当たり5個のエチレンオキシド単位を含むもの)33.4部及び水100部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で95℃に加熱した。その後マレイン酸139.3部及び過硫酸アンモニウム14.2部を水22.5部に溶解した水

溶液を120分で添加した。添加終了後更に14.2部の20%過硫酸アンモニウム水溶液を20分で添加した。添加完結後、100分間95℃に反応容器内の温度を保持して重合反応を完了し、共重合体水溶液を得た。次いで40%苛性ソーダ水溶液を加えて中和を行ない、共重合体(B)の水溶液を得た。

この共重合体(B)の水溶液のPH及び粘度は第1表に示した通りであつた。

参考例 2

参考例1と同じ反応容器にポリエチレングリコールモノアリルエーテル(平均1分子当たり10個のエチレンオキシド単位を含むもの)378.9部及び水188.5部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で95℃に加熱した。その後マレイン酸88.2部及び過硫酸アンモニウム14部を水132.3部に溶解した水溶液を120分で添加した。添加終了後更に14部の20%過硫酸アンモニウム水溶液を20分で添加した。添加完結後、100分間95℃に反応容器内の温度

を保持して重合反応を完了し、共重合体水溶液を得た。次いで40%苛性ソーダ水溶液を加えて中和を行ない、共重合体(B)の水溶液を得た。

この共重合体(B)の水溶液のPH及び粘度は第1表に示した通りであつた。

参考例 3

参考例1と同じ反応容器にポリエチレングリコールモノアリルエーテル(平均1分子当たり20個のエチレンオキシド単位を含むもの)422.6部及び水247.7部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で95℃に加熱した。その後マレイン酸52.2部及び過硫酸アンモニウム14.2部を水78.3部に溶解した水溶液を120分で添加した。添加終了後更に14.2部の20%過硫酸アンモニウム水溶液を20分で添加した。添加完結後、100分間95℃に反応容器内の温度を保持して重合反応を完了し、共重合体水溶液を得た。次いで40%苛性ソーダ水溶液を加えて中和を行ない、共重合体(B)の水溶液を得た。

この共重合体(B)の水溶液のPH及び粘度は第1

表に示した通りであつた。

参考例 4

参考例1と同じ反応容器に、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル(平均1分子当り5個のエチレンオキシド単位を含むもの)334部、マレイン酸モノメチルエステル156部、イソプロピルアルコール216部及びベンゾイルパーオキシド14.7部からなる混合溶液の内の216部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で混合溶液の沸点まで加熱した。その後、残りの混合溶液504.7部を120分で添加した。添加終了後、120分間沸点に反応容器内の温度を保持して重合反応を継続した。その後、反応容器内の温度を室温にまで戻し、ベンゾイルパーオキシド14.7部を加えて再び加熱し、イソプロピルアルコールを留去して共重合体を得た。次いで40%苛性ソーダ水溶液及び脱イオン水を加えて中和を行ない、共重合体(4)の水溶液を得た。

この共重合体(4)の水溶液のPH及び粘度は第1表に示した通りであつた。

参考例1と同じ反応容器に、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル(平均1分子当り5個のエチレンオキシド単位を含むもの)222.7部、マレイン酸モノオ2級アルコール3モルエトキシレート('SOFTANOL-30'、日本触媒化学工業㈱製)エステル344.2部、イソプロピルアルコール250.2部及びベンゾイルパーオキシド17.0部からなる混合溶液の内の250.2部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で混合溶液の沸点まで加熱した。その後、残りの混合溶液583.9部を120分で添加した。添加終了後、120分間沸点に反応容器内の温度を保持して重合反応を継続した。その後、反応容器内の温度を室温にまで戻し、ベンゾイルパーオキシド17.0部を加えて再び加熱し、イソプロピルアルコールを留去して共重合体を得た。次いで40%苛性ソーダ水溶液及び脱イオン水を加えて中和を行ない、共重合体(6)の水溶液を得た。この共重合体(6)の水溶液のPH及び粘度は第1表に示した通りであつた。

参考例 5

参考例1と同じ反応容器に、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル(平均1分子当り5個のエチレンオキシド単位を含むもの)375部、マレイン酸174部、スチレン15.6部、イソプロピルアルコール249部及びベンゾイルパーオキシド16.9部からなる混合溶液の内の249部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気中で混合溶液の沸点まで加熱した。その後、残りの混合溶液581.5部を120分で添加した。添加終了後、120分間沸点に反応容器内の温度を保持して重合反応を継続した。その後、反応容器内の温度を室温にまで戻し、ベンゾイルパーオキシド16.9部を加えて再び加熱し、イソプロピルアルコールを留去して共重合体を得た。次いで40%苛性ソーダ水溶液及び脱イオン水を加えて中和を行ない、共重合体(5)の水溶液を得た。

この共重合体(5)の水溶液のPH及び粘度は第1表に示した通りであつた。

参考例 6

第 1 表

	共重合体	水溶液の濃度(%)	水溶液のPH	水溶液の粘度(cps)(注1)
参考例 1	共重合体(1)	4.8	9.5	203
" 2	" (2)	5.1	9.5	136
" 3	" (3)	5.3	9.5	138
" 4	" (4)	5.0	9.5	130
" 5	" (5)	5.2	9.5	152
" 6	" (6)	5.4	9.5	160

(注1) B型粘度計を用い、25℃、60rpmで測定した。

実施例 1

(ブレンモルタルの組成)

住友普通ポルトランドセメント	1部
豊補標準砂	2部
水	0.5部

分散剤無添加モルタル(ブレンモルタル)は

上記の配合で調製を行なつた。また分散剤添加モルタルは、セメントに対して分散剤が固形換算で0.1%から1.0%となる量をあらかじめ水に溶解しておき、その水溶液を用いてモルタルを調製した。用いた分散剤は参考例1～6で得た共重合体(1)～(6)並びに比較のためのグルコン酸塩及びナフタレンスルホン酸・ホルマリン縮合物塩である。

このようにして得た各種モルタルの分散剤添加量とフロー値との関係を才1図に示した。

また、それぞれの分散剤について、フロー値が 170 ± 5 mmとなる添加量でのモルタルの硬化時間、曲げ強さ及び圧縮強さを才2表に示した。なお、フロー値、曲げ強さ及び圧縮強さは、いずれもJIS R 5201の試験方法に従つて行なつた。

才1図及び才2表に示した結果から明らかな如く、本発明のセメント分散剤は公知のセメント分散剤であるグルコン酸塩やナフタレンスルホン酸・ホルマリン縮合物に比較して、セメントに対する分散効果が優れており、極めて少量の添加によつて流動性の高いモルタルを提供しうることがわ

かる。

分散剤	添加量(%)	フロー値(mm)	曲げ強さ (kg/cm ²)	圧縮強さ (kg/cm ²)	硬化時間 (日)	試験方法
参考例1で得た共重合体(1)	0.15	170	45.7	198	332	20B
2	0.15	170	45.7	198	332	20B
3	0.20	170	45.7	198	332	20B
4	0.10	170	45.7	198	332	20B
5	0.25	170	45.7	198	332	20B
6	0.10	170	45.7	198	332	20B
グルコン酸塩	0.25	170	45.7	198	332	20B
ナフタレンスルホン酸・ホルマリン縮合物塩	0.15	170	45.7	198	332	20B

実施例 2

(ブレンコンクリートの組成)

セメント 住友普通ポルトランドセメント
細骨材 紀ノ川産
粗骨材 宝塚碎石(最大粒径20mm)

但し

○単位セメント量 300 kg/m^3
○単位水量 { (ブレンコンクリートの場合) 174 kg/m^3
(水/セメント比 58/100)
(分散剤添加の場合) 156 kg/m^3
(水/セメント比 52/100)

○骨材中での細骨材 { (ブレンコンクリートの場合) 48%
(分散剤添加の場合) 46%

分散剤添加コンクリート(ブレンコンクリート)は、上記の配合により調製した乾米、スランプ8.3 mm、空気量1.8%であつた。分散剤添加コンクリートは、分散剤を溶解した水を用いて上記の配合に従つてコンクリートを調製した場合の

スランプが 8.0 ± 1.0 mm となるように、それぞれの分散剤についてその添加量を求め、その時の空気量、凝結時間及び圧縮強度を測定した。用いた分散剤は参考例 1～6 で得た共重合体 (1)～(6) 及び比較のためのナフタレンスルホン酸・ホルマリン縮合物塩である。なお、スランプは JIS A 1101、空気量は JIS A 1116、圧縮強度は JIS A 1108、凝結時間は ASTM C 403-61T の方法に従ってそれぞれ測定した。その結果を表 3 に示した。

表 3 に示した結果から明らかな如く、本発明のセメント分散剤は、公知の分散剤に比較して同等の流動性のコンクリートを得るのに少量の添加量でよく、また圧縮強度に於いても同等またはそれ以上の性能を有することが明らかである。

表 3

分散剤	添加量 (%)	凝結時間 (分)	空気量 (kg/m ³)	スランプ (mm)	圧縮強度 (kg/cm ²)	圧縮強度 (kg/cm ²)	
						3 日	7 日
参考例 1 で得た共重合体 (1)	0.15	5.2	4.6	156	8.3	160	278
2	0.15	5.2	4.6	156	8.3	160	278
3	0.20	5.2	4.6	156	8.3	160	278
4	0.10	5.2	4.6	156	8.3	160	278
5	0.25	5.2	4.6	156	8.3	160	278
6	0.10	5.2	4.6	156	8.3	160	278
ナフタレンスルホン酸・ホルマリン縮合物塩	0.40	5.8	4.8	174	8.3	160	278
比較剤	—	—	—	—	—	—	—

4. 図面の簡単な説明

表 1 図は実施例 1 で得られた各種モルタルの分散剤添加量とフロー値との関係を示すグラフである。

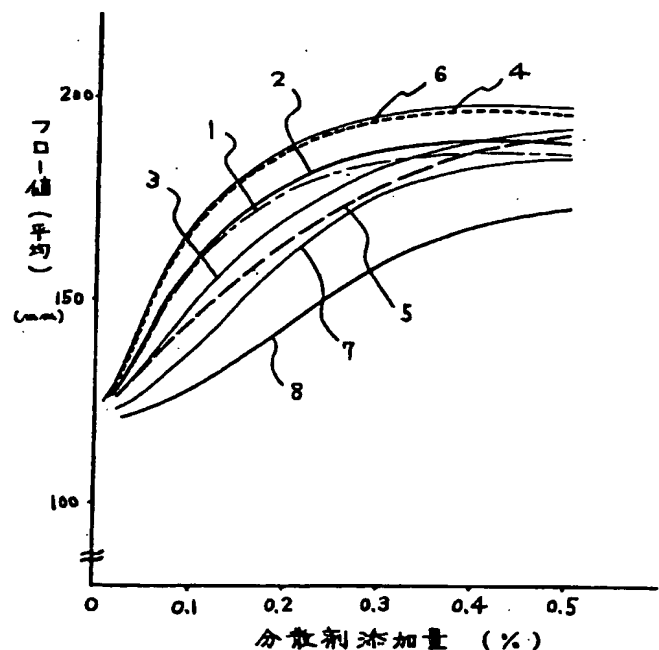
記号

- 1 : 共重合体 (1) を添加したモルタル
- 2 : " (2) " "
- 3 : " (3) " "
- 4 : " (4) " "
- 5 : " (5) " "
- 6 : " (6) " "
- 7 : グルコン塩を添加したモルタル
- 8 : ナフタレンスルホン酸・ホルマリン縮合物塩を添加したモルタル

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社
代理人 山口 剛 男



表 1 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)